

POWDER COATING COMPOSITIONS

Patent number: JP50051539

Publication date: 1975-05-08

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08K5/09; C08L33/04; C09D3/80; C09D5/00

- european:

Application number: JP19740102109 19740906

Priority number(s): US19730394874 19730906

Also published in:



GB1424967 (A)

DE2441622 (A)

Abstract not available for JP50051539

Abstract of correspondent: **GB1424967**

1424967 Coating composition FORD MOTOR CO Ltd 5 Sept 1974 [6 Sept 1973] 38873/74 Heading C3E
A powder coating composition comprises a mixture of: (I) a copolymer derived from 5-20% by wt. of a glycidyl ester of a monoethylenically unsaturated acid; 2-10% by wt. of a C 5-7 hydroxyalkyl (meth)acrylate; and 70-93% of other monoethylenically unsaturated monomer(s), having a glass transition temperature of 40-90 C. and average M.W. 1500 to 15,000, and (II) a saturated, straight chain, C 4-20 aliphatic dicarboxylic acid to provide 0.8-1.1 carboxyl groups for each functional group in I (i.e. epoxy plus hydroxy groups). Examples of II are azelaic, adipic, pimelic, suberic, sebacic, undecanoic and brassylic acids. The composition may also contain cross-linking catalysts, flow control agents, pigments and antistatic agents.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

優先権主張
国名 アメリカ合衆国
出願年月日 1973年9月6日
出願番号 第394874号



特 許 願 01

昭和49年 9月 6日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発 明 の 名 称

フンダイトカ
粉体塗料

2. 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州デイトアボーン
ハイツ・クロニン・ドライブ657
氏 名 サントク・エス・ラバナ
(ほか1名)

3. 特 許 出 願 人

国 籍 アメリカ合衆国
住 所 アメリカ合衆国ミシガン州デイトアボーン
ザ・アメリカン・ロード(番地なし)
名 称 フォード・モーター カンパニー
代表者 シドニイ・ケリー

4. 代 理 人 〒100

住 所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
新大寺ビル929号室
TEL: 241-1526

氏 名(名称) 弁護士エルマー・イー・ウエルティ

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-51539

④3公開日 昭50.(1975) 5.8

②特願昭 49-102109

②2出願日 昭49.(1974) 9.6

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 7202 48

7045 48 6692 48

7045 48

⑤2日本分類

245B825.1

245C04

250C142.12

250A271.3

⑤1Int.Cl?

C09D 3/80

C09D 5/00

C08L 33/04

C08K 5/09

明 細 書

に含まない塗料基質用には粉体塗料材が特に望ま

および(3)重合流動調節剤からなる。

アクリル酸グリシジルによりもたらされるヒドロキシ-官能性およびエポキシ-官能性をもたせるように共重合体を変性することだけで前記の組成に比較して予想外の利点を有する粉体塗料組成がえられることを発見した。これは、約2~10(重量) %のC₆-C₈ ヒドロキシアルキル・アクリル酸塩およびアクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルのようなモノエチレン不飽和カルボン酸のグリシジル・エステルを約5~20(重量) %、残りの共重合体を形成するオレフィン不飽和単量体とを含有することにより達成される。

特定の化合物を呼ぶ場合を除いて、本明細書に使用する用語“アクリル酸塩”はアクリル酸およびメタクリル酸のエステル、即ちアクリル酸塩およびメタクリル酸塩を含む。本発明により調製の粉体は一層適合する。それらは相分離抵抗を示す吹付け乾燥によつて容易に且つ一層効果的に処理される。それらは融液混合や真空乾燥法によつて

も処理できる。それらは押しやミル圧延によつて容易に且つ効果的に混合される。さらに、0.1 mil (4 mil) 以下のフィルム深さを適用する場合は、帯電防止を要しない。

本発明の粉末塗料材料用に適切なエポキシおよびヒドロキシ官能共重合体は適当な α - β オレフィン不飽和単量体の普通の遊離基導入重合によつて容易に生成される。垂下エポキシド基および垂下ヒドロキシル基の両方を有するこれら共重合体は潜在的に自己架橋性であるがエポキシ-ヒドロキシ反応は極めて遅く且つ硬化反応を促進するには多量の触媒が必要である。従つて、本発明では架橋剤、即ちジカルボン酸が塗料結合剤系に添加される。

本発明に使用の共重合体は、モノエチレン不飽和カルボン酸のグリシジル・エステル、例えばアクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルを約5~20(重量) % (望ましくは8~15%) を含有する。これら単量体はそのエポキシ官能性をもつた共重合体を提供する。エポキシ官能性

は不飽和単量体重合混合体にヒドロキシ・アクリ

体の50(重量) %以上であることが望ましい。

(重量) % 共重合体中に存在し、ヒドロキシ-官能単量体、例えばメタクリル酸 2-ヒドロキシ・プロピルは約 2 ~ 10 (重量) % 共重合体中に存在し、望ましい残留単量体は約 93 ~ 70 (重量) % 存在する。一般に、遊離基開始剤は重合反応を誘導するために必要である。この目的に適する多数の遊離基開始剤が知られている。これらには過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、*t*-ブチルヒドロキシペルオキシド、過酸化スルフォニル・アセチルシクロヘキサン、過酸化ジイソブチリル、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシ 2 炭酸塩、ジイソプロピル・ペルオキシ 2 炭酸塩、*t*-ブチルペルオキシビバレイト、過酸化デカノイル、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、等がある。重合はエポキシ-官能、ヒドロキシ-官能共重合体が可溶性の溶媒を使用する溶液で行なうことが望ましい。この重合にはトルエン、キシレン、ジオキサン、ブタノン、などの溶媒が適する。溶液中でエポキシ-官能、ヒドロキシ官能共重合体が調製されると、固体共重合体は、適当な攪拌

条件下ヘキサン、オクタンまたは水のような共重合体に対して非溶媒に溶液を徐々に注入することにより沈殿する。かく生成の共重合体をさらに乾燥して塗料のベーキング温度で揮発する物質の含有量を 3 % 以下にする。

これら共重合体は乳化重合、懸濁重合、塊状重合あるいはそれらの適当な組み合わせによつても調製できる。共重合体のこれら調製法には、共重合体の分子量を希望の範囲に制御するため連鎖移動剤が必要である。また、これらの方法でえられた固体共重合体は塗料のベーキング温度で揮発する物質の含有量を 3 % 以下にするため乾燥しなければならない。

粉体塗料には、エポキシ-官能、ヒドロキシ-官能共重合体の分子量および分子量分布が重要である。分子量 (\bar{M}_n) は約 1500 ~ 約 15000 の範囲に渡るが、共重合体成分は高分子部を多量に含有してはならない。20000 以上の分子量の共重合体が 5 % 以上あつてはならない。重量平均分子量と数平均分子量の比 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) として測

定される分子量分布は 1.6 ~ 3.0 の範囲にある必

適切な流動調節剤の 1 グループはアクリル重合

媒を含有する。ベーキング温度は普通130～200℃で、触媒はベーキング温度で粉体塗料組成に対して1分以上40分以下のゲル時間が必要である。このゲル時間はベーキング温度で1～12分間、望ましくは約2～8分である。

粉体塗料組成用に適切な触媒としてはテトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾール型触媒、第三アミンおよび有機カルボン酸の金属塩などがある。テトラアルキルアンモニウム塩触媒には次のものがある：テトラブチル塩化（臭化またはヨウ化）アンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、ドデシル・ジメチル（2-フエノキシエチル）臭化アンモニウム、ジエチル（2-ヒドロキシ・エチル）メチル臭化アンモニウム。イミダゾール型の適当な触媒としては：2-メチル-4-エチル・イミダゾール、2-メチル・イミダゾール、イミダゾール、2-[(N-ベンジルアニリノ)メチル]-2-リン酸イミダゾール、および2-ベンジル-2-塩化水素酸イミダゾールなどがある。本発明の粉体塗料組成用に適当な第

三アミン触媒としては：トリエチレンジアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、およびN-メチル・モルフォリンがある。本発明の粉体塗料用触媒である有機カルボン酸の金属塩としては（限定ではないが）オクタン酸第一スズ、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクテン酸亜鉛、2-ヘキソノ酸第一スズ、プロピオン酸フェニル第二水銀、ネオデカノン酸鉛、ジラウリン酸ジブチル・スズ、安息香酸リチウムなどがある。個々の粉体塗料組成に使用の触媒は一般に室温で固体で50～200℃の融点を有する。

通常の非金属および金属顔料はこれら粉体塗料組成と共に使用できる。それら顔料はその種類および焼付け塗料に必要な光沢に依存して通常全混合体の約6～35（重量）％になるように使用する。

本発明の各粉体塗料材は品物へ静電法により適用できるから、それはその組成体に少量の帯電防止剤を含有する必要がある。特に、帯電防止剤は全粉体塗料成分の0.05（重量）％程度含有され

る。適当な帯電防止剤（限定ではない）としては

ル・オクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン

上記の単量体を上記の割合で混和して2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル)(以後AIBNと呼ぶ)を110g混合体に添加する。窒素雰囲気下で強く攪拌しながら80~90℃に加熱の200mlトルエンに混合体を徐々に添加する。トルエン容器の頭部に凝縮器を設けトルエン蒸気を凝縮してその容器に良す。単量体混合体は制御弁を介して添加する、添加速度は外部加熱器の余熱で90~110℃の反応温度に維持されるように調節する。単量体混合体の添加完了(3時間)後、10mlアセトンに溶解の0.8g AIBNを1/2時間かけて添加するそして還流をさらに2時間継続する。

生成トルエン-重合体溶液を200mlアセトンで希釈して2ヘキサン中で凝固させる。白色粉体を真空炉中で55℃、24時間乾燥する。その分子量($M_w/M_n = 6700/3200$)を決定しWPE(単位エポキシド基)は約1000である。

プレポリマー47.8を商用エピクロロヒドリン-ビスフェノールA型・ジエポキシド(融点:

64~76℃、粘度:ブチルカルビトール中に40%溶液として0.8~1.7、平均分子量:900、平均WPE:450~525)3g、アセライン酸5.3g、二酸化チタン4.5g、黄色フェライト(顔料)4.0gおよびポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)0.4gと共にボールミル中で3~5時間粉碎する。ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)の分子量、 $M_n = 9000$ が決定される。微粉混合体を110℃、10分間ロールミルにかける。生成融体を粒状化そして微粉化して15~50μの粒子にする。

このようにしてそれれた粉体が本発明の粉体塗料である。その粉体を充電電圧60KVで作動する静電吹付け銃を用いて研磨鋼板に吹付ける。吹付け後、その板を175℃の温度で20分間保持する。

板上にえられた光沢塗料は鋼板に良く接着し優れた衝撃強度を有する。この塗料をガラス、黄銅、亜鉛、アルミニウム、銅および青銅のような他の基質に適用しても良い接着性を示す。えられた塗

料はガソリン、キシレン、アセトン、メチル・エ

ト4.0gおよび $M_n = 9000$ のポリ(アクリル

メタクリル酸メチル 80.0 40

11.0g (5.5%) の AIBN を 25 ml アセトンに溶解して単量体混合体へ添加する。例1のごとく単量体を反応させて $M_w/M_n = 6870/3600$ の分子量と 54℃ の Tg を有するエポキシ-官能、ヒドロキシ-官能共重合体を生成する。

この共重合体を例1のごとく単離させて、アセライン酸 5.5g を使用すること以外例1と同一材料、同一量を配合はブラベンダー プラスチューダ (Brabender Plasticorder) 押出機 25 で温度 110℃ で行なう。これら塗料は優れた接着性と衝撃強度を有する。これら塗料はトルエン、キシレンまたはメチル・エチル・ケトンに 1 分間高溶媒抵抗を示す。

例 4

エポキシ官能、ヒドロキシ-官能共重合体を後述の方法で次の諸成分から調製する：

反応物質	重量(g)	総反応物質の重量%
メタクリル酸グリシジル	20.0	10
メタクリル酸ヒドロキシエチル	20.0	10

メタクリル酸ヒドロキシエチル 2 (重量) %、ア

メタクリル酸ブチル 80.0 40

メタクリル酸メチル 80.0 40

上記の単量体を混和し、それに 20 ml アセトンに溶解の AIBN 12g (6%) を添加する。単量体を例1の方法に従って反応させて $M_w/M_n = 5670/2970$ の分子量と 56℃ の Tg を有するエポキシ-官能、ヒドロキシ-官能共重合体を生成する。

このプレポリマーの単離および配合は、共重合体およびアセライン酸を除いて、同じ配合材且つ同じ割合で例1の方法に従って行なう。この場合、アセライン酸は 4.1g 使用する。塗料の吹付けおよび硬化は例1の方法に従って行なう。

例 5

例1～4の手順を共重合体中のメタクリル酸グリシジルの等モル量のアクリル酸グリシジルと置換するという唯一の差でくり返す。

例 6

例1の手順を次の相違を除いてくり返す：(1) 共重合体をメタクリル酸グリシジル 20 (重量) %、

手順をくり返す。

エチルを使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 15

共重合体の生成にメタクリル酸ヒドロキシエチルの代りに官能的に当量のアクリル酸ヒドロキシプロピルを使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 16

共重合体の生成にメタクリル酸ヒドロキシエチルの代りに官能的に当量のメタクリル酸ヒドロキシプロピルを使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 17

粉体塗料材の配合にポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)流動調節剤の代りに当量のポリ(アクリル酸ラウリル)($M_n = 8000$)を使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 18

粉体塗料材の配合にポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)流動調節剤($M_n = 9000$)の代

りに当量のポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)を使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 19

粉体塗料材の配合にポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)流動調節剤の代りに当量のポリ(アクリル酸ブチル)($M_n = 9000$)を使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 20

粉体塗料材の配合にポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)流動調節剤の代りに当量のポリ(メタクリル酸イソデシル)を使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 21

塗料材の配合にポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)の代りに当量のポリエチレン・グリコール・ペルフロロ・オクトン酸塩を使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 22

ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)流動調節剤の代りに当量のポリ(メチル・シロキサン)を塗料材の混合に使用するという唯一の相違で例1～7の手順をくり返す。

例 23

例 27

g および例1の塗料材の他の成分で且つ等量に配合する。塗料の吹付けおよび硬化は例1の手順で行なう。この重合体の分子量 (\bar{M}_n) は約15,000である。

前記の塗料を各種の木材、金属およびガラス基質に吹付けて加熱硬化すると、基質への優れた接着性および有機溶媒抵抗を示す塗料がえられる。

本明細書を考慮すれば本発明の多くの改良があることは明白である。本発明の範囲内のそのようなすべての改良は特許請求の範囲内にあることを意図している。

代理人 弁護士 エルマー・イー・ウエルティ

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通 197枚
(3) 願書副本	1通
(4) 委任状及び訳文	各1通
(5) 優先権証明書	1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人又は代理人 1D 字削除

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国ミシガン州フーミントン・
ハイストーン・ドライブ27391
氏名 アレス・ニコラス・スイオドレ